



Deutsche Kl.: 12 o, 25
12 o, 7/03

Behördeneigentum

Auslegeschrift 1 618 384

Aktenzeichen: P 16 18 384.9-42 (F 51779)

Anmeldetag: 10. März 1967

Offenlegungstag: —

Auslegetag: 16. September 1971

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: —

Land: —

Aktenzeichen: —

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Tricyclodecan-Dimethylolen durch Hydroformylierung von Dicyclopentadien über Rhodium enthaltenden Katalysatoren und anschließende Hydrierung zu den entsprechenden Diolen

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Ruhrchemie AG, 4200 Oberhausen-Holten

Vertreter: —

Als Erfinder benannt: Falbe, Jürgen, Dr., 4200 Oberhausen-Holten

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-PS 953 605

DT-AS 1 004 606

GB-PS 801 734

BEST AVAILABLE COPY

Für die Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an olefinische Verbindungen bei erhöhtem Druck und in der Wärme und gegebenenfalls anschließende Hydrierung ist die Verwendung Rhodium enthaltender Katalysatoren in der deutschen Patentschrift 953 605 beschrieben. Aus der deutschen Patentschrift 928 645 ist es ferner bekannt, daß man durch Hydroformylierung von Dicyclopentadien Tricyclodecan-dialdehyd und dessen Hydrierungsprodukt, Tricyclodecan-dimethylol, erhalten kann. Die Reaktion wird in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, Inhibitoren und Stabilisatoren durchgeführt, als Katalysatoren dienen Kobaltcarbonylwasserstoff liefernde Kobaltverbindungen. In der deutschen Auslegeschrift 1 004 606 wird ebenfalls die Synthese von Tricyclodecan-dimethylol aus Dicyclopentadien durch Hydroformylierung in Gegenwart eines nichtpolaren Lösungsmittels und anschließende Hydrierung des Dialdehyds beschrieben. Als Hydroformylierungskatalysator dient auch hier eine Kobaltverbindung.

In der britischen Patentschrift 801 734 wird bei der Hydroformylierung von Dicyclopentadien der Einsatz rhodiumhaltiger Katalysatoren beschrieben, die unter den Verfahrensbedingungen gelöst in der Reaktionsmischung vorliegen. Als Reaktionsprodukt wird der ungesättigte Tricyclodecan-monoaldehyd in einer Ausbeute von 68% erhalten (Beispiel 5, vgl. auch deutsches Patent 1 112 970). Der Aldehyd kann anschließend in das Acetal übergeführt werden, das dann bei erneuter Hydroformylierung und nachfolgender Hydrolyse den Tricyclodecan-dialdehyd liefert, der zu Tricyclodecan-dimethylol hydriert werden kann.

Die unmittelbare Herstellung von Tricyclodecan-dimethylol durch zweifache Hydroformylierung von Dicyclopentadien und anschließende Hydrierung des gebildeten Dialdehyds ist hier nicht beschrieben. Zwar wird in der deutschen Patentschrift 928 645 diese zweifache Hydroformylierung erwähnt, es werden jedoch nur 28% des eingesetzten Dicyclopentadiens in Tricyclodecan-dialdehyd und daneben 3% in Tricyclodecan-dimethylol überführt. Bei dem in der deutschen Auslegeschrift 1 004 606 beschriebenen Verfahren werden zwar 57 bis 58% des eingesetzten Diolefins in Tricyclodecan-dimethylol umgewandelt, daneben aber auch Tricyclodecan-monomethylol gebildet. Dabei kommen auf 2,6 bis 3,1 Molprozent Dimethylol 1 Molprozent Monomethylol, in erheblichem Maße tritt also die Hydrierung einer Doppelbindung auf.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein hinsichtlich Ausbeute und Reaktionslenkung wesentlich verbessertes Verfahren für die Herstellung von Tricyclodecan-dimethylol zu liefern. Es wurde gefunden, daß die Herstellung von Tricyclodecan-dimethylol durch Hydroformylierung von Dicyclopentadien über Rhodium enthaltenden Katalysatoren bei Temperaturen über 80°C, insbesondere 100 bis 160°C, und erhöhten Drücken von über 30, vorzugsweise 50 bis 300 atü und anschließende Hydrierung der gewonnenen Dialdehyde zu den entsprechenden Diolen mit sehr guten Ergebnissen durchgeführt werden kann, wenn man in der zweiten Stufe das Hydroformylierungsprodukt ohne Abtrennung des rhodiumhaltigen Katalysators und ohne Zusatz anderer Hydrierkatalysatoren durch Erhöhung der Temperatur auf wenigstens 200°C mit Gemischen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff hydriert.

Das Dicyclopentadien kann in bekannter Weise, z. B. durch Dimerisation von Cyclopentadien, erhalten werden.

Die Anwendung eines rhodiumhaltigen Katalysators lenkt die der erfindungsgemäßen Hydrierung vorausgehende Hydroformylierung von Dicyclopentadien derart, daß bevorzugt Tricyclodecan-dialdehyd entsteht. Es ist zweckmäßig, den rhodiumhaltigen Katalysator in einer Menge von $1 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$, insbesondere von $4 \cdot 10^{-6}$ bis $4 \cdot 10^{-3}$ Gramm atome Rhodium je Mol Dicyclopentadien anzuwenden. Man kann den Katalysator im Reaktionsgemisch aus Rhodiumsesquioxid bilden. Es ist jedoch auch möglich, das Rhodium in anderer Form zuzugeben, z. B. als Rhodiumtrichlorid, als Nitrat, als Sulfat oder auch als Metall. Unter den Reaktionsbedingungen bildet sich eine lösliche, katalytisch aktive Rhodiumcarbonylverbindung, die man natürlich auch vor der Hydroformylierung herstellen und in dieser Form dem Reaktionsgemisch zuführen kann. Bei Verwendung eines Trägerstoffes sollte die Rhodiumverbindung in einer Menge von etwa 1 bis 40%, bezogen auf den Träger, vorliegen. Zweckmäßig stellt man das molare Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff im verwendeten Synthesegas zwischen 2:1 und 1:4 ein.

Nach der Erfindung ist die Hydrierung ohne vorherige Entfernung der Rhodiumcarbonylverbindungen aus dem Hydroformylierungsprodukt vorzunehmen. Hierbei hydriert man vorzugsweise unter Einhaltung eines molaren Verhältnisses von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff im Synthesegas von 1:2. Die Reaktionstemperatur wird zur Hydrierung auf wenigstens 200°C erhöht. Der Synthesedruck braucht zwischen Hydroformylierung und Hydrierung im allgemeinen nicht geändert zu werden, kann jedoch, falls erforderlich, noch erhöht werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung führt man die Hydrierung in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels durch, insbesondere von Benzol oder Toluol.

Nach beendeter Hydrierung wird das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, indem man den Autoklavinhalt nach der Hydrierung abkühlt und entspannt. Man findet dann den Katalysator zersetzt und nahezu quantitativ als Pulver abgesetzt wieder. Kobaltkatalysatoren bilden unter diesen Verhältnissen leicht Metallspiegel und Verkrustungen aus. Der Rhodiumniederschlag kann durch Filtration, Abschlammungen usw. leicht entfernt und ohne weitere Behandlung wieder verwendet werden.

Geringe im Rohprodukt noch verbliebene Katalysatormengen zersetzen sich bei der Destillation, gehen jedoch nicht im gleichen Maße wie die Kobaltcarbonyle mit dem Destillat über. Es ist also ein besonderer Vorteil der Erfindung, daß sie einen Weg weist, umständliche Reinigungsmethoden zur Entfernung von Katalysatorresten überflüssig zu machen.

Das Verfahren der Erfindung läßt sich absatzweise, jedoch auch halb- oder vollkontinuierlich durchführen. Sowohl die Hydroformylierung als auch die Hydrierung kann durch Probenentnahme aus den Druckapparaturen mit anschließender, beispielsweise gaschromatografischer Analyse, verfolgt werden.

Beispiel 1

Eine Mischung aus 880 g Benzol und 0,25 g Rh_2O_3 wurde im Autoklav auf 130°C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurde Synthesegas ($CO/H_2 = 1:2$)

bis zu einem Enddruck von 150 at aufgedrückt. Anschließend wurde innerhalb einer Stunde eine Lösung von 250 g Dicyclopentadien in 120 g Benzol eingepumpt. Nach beendeter Zugabe wurde der Druck durch weiteres Wassergas ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1:2$) auf 200 at erhöht.

Nach beendeter Gasaufnahme wurde die Temperatur auf 240°C erhöht. Schon während des Aufheizens lief die Hydrierung vollständig ab. Aus dem abgekühlten und entspannten Produkt wurde der Rhodiumkatalysator abfiltriert. Nach dem Abtrennen des Benzols betrug die Ausbeute an Rohprodukt 363 g (98% der Theorie). Es hatte folgende Zusammensetzung:

- 1,1% Tricyclodecan-monomethylol,
- 1,1% Hydroxymethyl-tricyclodecan-aldehyd,
- 97,6% Tricyclodecan-dimethylol,
- 0,2% Dicköl (höhersiedende Substanzen).

Beispiel 2

Durch zwei hintereinandergeschaltete 2-Liter-Hochdruckrohre wurde stündlich 1 Liter einer Lösung von 1 Gewichtsteil Dicyclopentadien in 3 Gewichtsteilen Toluol und 10 ml Kontaktsuspension gepumpt. Die Kontaktsuspension bestand aus einer Mischung von 3 Gewichtsteilen Tricyclodecan-dimethylol und 2 Gewichtsteilen Isopropanol, die 10 g Rh_2O_3 pro Liter Trägerflüssigkeit enthielt. Gleichzeitig wurde Synthesegas ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1:2$) bis zu einem Druck von 250 atm aufgedrückt und im Maße des Verbrauchs ergänzt. Die Reaktionstemperatur betrug im ersten Rohr 140°C, im zweiten Rohr 200°C.

Aus dem abgekühlten und entspannten Produkt wurde der Rhodiumkatalysator abfiltriert.

Es wurden stündlich 325 g Rohprodukt (toluolfrei) erhalten, das folgende Zusammensetzung hatte:

- 1,0% Vorlauf,
- 1,4% Tricyclodecan-monomethylol,
- 93,6% Tricyclodecan-dimethylol,
- 4,0% Dicköl (höhersiedende Substanzen).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Tricyclodecan-dimethylolen durch Hydroformylierung von Dicyclopentadien über Rhodium enthaltenden Katalysatoren bei Temperaturen über 80°C, insbesondere 100 bis 160°C, und erhöhten Drücken von über 30, vorzugsweise 50 bis 300 atü und anschließende Hydrierung der gewonnenen Dialdehyde zu den entsprechenden Diolen, dadurch gekennzeichnet, daß man in der zweiten Stufe das Hydroformylierungsprodukt ohne Abtrennung des rhodiumhaltigen Katalysators und ohne Zusatz anderer Hydrierkatalysatoren durch Erhöhung der Temperatur auf wenigstens 200°C mit Gemischen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff hydriert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das molare Verhältnis von Kohlenoxid zu Wasserstoff im verwendeten Hydrier gas auf 1:2 einstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels, insbesondere Benzol oder Toluol, durchführt.